



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월24일
(11) 등록번호 10-1911633
(24) 등록일자 2018년10월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 15/08 (2006.01) C01D 15/02 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) C22B 23/02 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01) C22B 5/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01D 15/08 (2013.01)
C01D 15/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0059409
(22) 출원일자 2017년05월12일
심사청구일자 2017년05월12일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020110024856 A*
KR1020160138923 A*
JP2012229481 A*
JP2013001990 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
- (72) 발명자
왕제필
부산광역시 남구 용호로110번길 28
- (74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 8 항

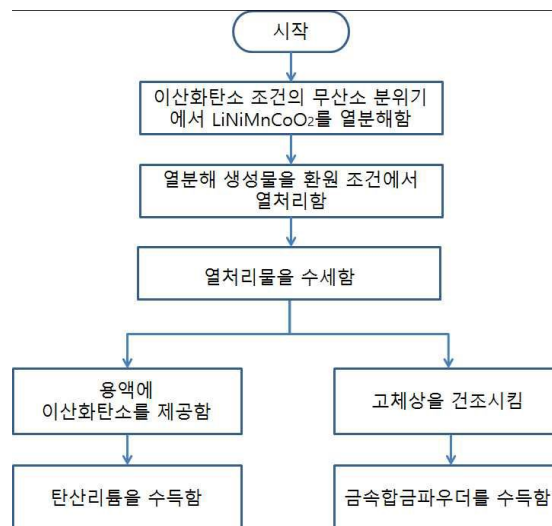
심사관 : 최홍석

(54) 발명의 명칭 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬(Li₂CO₃)을 회수하는 방법

(57) 요약

본 발명의 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법은 이산화탄소 조건의 무산소 분위기에
서, 리튬-니켈망간코발트 산화물을 열분해시켜 열분해 생성물을 얻는 단계; 열분해 생성물을 열처리하여 열처리
물을 얻는 단계; 열처리물을 수세하여 고체상 물질과 액상을 분리하는 단계; 및 액상으로 얻어진 용액에 이산화
탄소를 제공하여 탄산리튬을 수득하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 53/44 (2013.01)

C22B 23/02 (2013.01)

C22B 47/00 (2013.01)

C22B 5/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

이산화탄소(CO_2) 조건의 무산소 분위기에서, 리튬-니켈망간코발트 산화물을 열분해시켜 탄산리튬(Li_2CO_3)을 포함하는 열분해 생성물을 얻는 단계;

상기 열분해 생성물을 환원 조건에서 열처리하여 산화리튬(Li_2O)을 포함하는 열처리물을 얻는 단계;

상기 열처리물을 수세하여 고체상 물질과 액상을 분리하는 단계; 및

수산화리튬(LiOH)을 포함하는 액상으로 얻어진 용액에 이산화탄소를 제공하여 탄산리튬을 수득하는 단계를 포함하는,

리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열분해 생성물은 탄산리튬과 함께 니켈, 망간, 코발트 및 이의 산화물 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는,

리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 열분해 생성물을 얻는 단계는 600°C 내지 800°C 에서 열분해 공정이 수행되는 것을 특징으로 하는,

리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열처리물을 얻는 단계는

메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO) 중 적어도 어느 하나에 의한 환원 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는,

리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄산리튬을 수득하는 단계에서 수득된 탄산리튬은 수산화리튬이 이산화탄소와 반응하여 생성한 것을 특징으로 하는,

리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열처리물은 니켈, 망간 및 코발트 중 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 금속 파우더를 포함하는 것을 특징으로 하는,

리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열처리물을 수세하여 분리된 고체상은 니켈, 망간 및 코발트 중 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 고체상 물질을 건조하여 니켈, 망간 및 코발트 중 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 금속 파우더를 얻는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열분해 생성물을 얻는 단계는

리튬-니켈망간코발트 산화물이 배치된 챔버를 600℃ 내지 800℃로 무산소의 불활성 분위기에서 온도를 상승시키는 단계;

온도가 상승된 챔버에 이산화탄소를 주입하여 이산화탄소 조건의 무산소 분위기를 조성하는 단계; 및

이산화탄소 조건의 무산소 분위기 하에서 열분해 반응을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 열분해 생성물은 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 열분해되어 분리된 탄산리튬을 포함하는 것을 특징으로 하는,

리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 리튬이차전지 폐기물인 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 코발트(cobalt, Co)는 전이금속의 하나로서, 이차전지의 양극재, 초내열합금, 초경량 합금, 촉매 등으로 산업 전반에 걸쳐 다양하게 이용되고 있다. 특히, 코발트는 이차전지 분야에서 가장 많이 사용되고 있으며, 전량을 수입에 의존하고 있는 전략적 희유금속이다.

[0003] 이차전지의 양극재 제조 과정에서 불량으로 폐기되는 리튬-코발트 산화물(LiCoO₂, 이하, LCO라 함)이 대량 발생하고 있는데, 이의 재활용을 위해서 황산코발트, 산화코발트, 코발트 입자 등으로 변환하여 제조하는 것과 관련된 연구가 계속 진행 중이다. 코발트가 고가이고 폭발의 위험성이 높아 중대형 전지에 사용하기에는 어려움이

있어 다량의 코발트를 사용하는 LCO를 대체하기 위해서, 니켈, 코발트, 망간을 포함하는 리튬-니켈망간코발트 산화물(이하, Li-NMC)이 개발되어 적용되고 있으며, 이 또한 재활용을 위한 다양한 방법들이 연구되고 있다.

[0004] 종래에 알려져 있는 Li-NMC를 재활용하는 방법은 먼저 산성 용액을 이용하여 침출하여 용매 추출법으로 리튬과 금속을 분리하여 환원 공정을 통해서 코발트, 니켈, 망간을 유가금속으로서 회수하고, 리튬은 탄산나트륨을 이용하여 탄산리튬으로 회수하는 방법을 이용한다. 침출을 위해 화학 약품을 이용하므로 이의 처리에 고비용이 들고 환경오염 문제가 있으며, 중간 생성물이 다량 존재하여 이들이 불순물이 되므로 다수의 수세 공정을 거쳐야 하는 어려움도 있다.

[0005] 이와 같은 단점들을 보완하면서도 리튬이차전지 폐기물로부터 리튬과 다른 유가금속들을 용이하게 회수할 수 있는 방법의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 친환경적이고, 단순한 공정을 통해서 순도가 높은 회수물을 얻을 수 있는, 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 목적을 위한 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법은 이산화탄소(CO_2) 조건 의 무산소 분위기에서, 리튬-니켈망간코발트 산화물(LiNiMnCoO_2)을 열분해시켜 열분해 생성물을 얻는 단계; 상기 열분해 생성물을 환원 조건에서 열처리하여 열처리물을 얻는 단계; 상기 열처리물을 수세하여 고체상 물질과 액상을 분리하는 단계; 및 액상으로 얻어진 용액에 이산화탄소를 제공하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 수득하는 단계를 포함한다.

[0008] 일 실시예에서, 상기 열분해 생성물은 니켈, 망간, 코발트 및 이의 산화물 중에서 선택된 적어도 어느 하나와, 탄산리튬을 포함한다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 열분해 생성물을 얻는 단계는 600°C 내지 800°C 에서 열분해 공정이 수행될 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 열처리물을 얻는 단계는 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO) 중 적어도 어느 하나에 의한 환원 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 액상으로 얻어진 용액은 수산화리튬(LiOH)을 포함하고, 수득된 탄산리튬은 수산화리튬이 이산화탄소와 반응하여 생성한 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에서, 상기 열처리물은 산화리튬(Li_2O)를 포함하고, 상기 열처리물을 수세하여 액상으로 얻어진 용액은 수산화리튬(LiOH)을 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시예에서, 상기 열분해 생성물은 니켈, 망간, 코발트 및 이의 산화물 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 열처리물은 니켈, 망간 및 코발트 중 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 금속 파우더를 포함할 수 있다.

[0014] 일 실시예에서, 상기 열처리물을 수세하여 분리된 고체상은 니켈, 망간 및 코발트 중 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 회수하는 방법은 상기 고체상 물질을 건조하여 니켈, 망간 및 코발트 중 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 금속 파우더를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0015] 일 실시예에서, 상기 열분해 생성물을 얻는 단계는 리튬-니켈망간코발트 산화물이 배치된 챔버를 600°C 내지 800°C 로 무산소의 불활성 분위기에서 온도를 상승시키는 단계; 온도가 상승된 챔버에 이산화탄소를 주입하여 이산화탄소 조건의 무산소 분위기를 조성하는 단계; 및 이산화탄소 조건의 무산소 분위기 하에서 열분해 반응을 수행하는 단계를 포함하고, 상기 열분해 생성물은 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 열분해되어 분리된 탄산리튬을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법에 따르면, Li-NMC 산화물에 대해서 건식 공정으로서 환원 분위기인 이산화탄소 조건의 무산소 분위기에서 열분해를 수행하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 포함하는 열분해 생성물을 용이하게 얻을 수 있어, 탄산리튬을 선택적으로 회수할 수 있다. 이러한 건식으로 수행되는 Li-NMC 산화물의 열분해 공정을 통한 열분해 생성물의 수득은, 종래의 액상환원 공정과 달리 환경에 유해한 물질을 전혀 사용하지 않으므로 친환경적이며, 폐기물 용액의 처리를 위한 비용을 원천적으로 절감할 수 있는 장점이 있다.
- [0017] 특히, 열분해 공정이 이산화탄소 조건의 무산소 분위기에서 수행되기 때문에, 열분해 생성물로서 탄산리튬이 생성되고, 이러한 탄산리튬과 다른 화합물들의 상분리가 매우 용이하며, 이를 처리하여 얻는 탄산리튬 및 금속의 순도는 매우 높으며, 탄산리튬의 수득률도 최대화할 수 있다. 이때, 열분해 공정 후 열처리 공정을 통해서 얻어진 금속에 의해서 별도의 유가 금속을 얻기 위한 공정을 추가하지 않더라도 많은 양의 금속 파우더를 얻을 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2는 Li-NMC 원시료와 이에 대해 열분해 공정을 수행한 샘플의 XRD 분석 결과 그래프들을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 비교실험예 1의 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 비교실험예 2의 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0020] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [0022] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 탄산리튬을 회수하는 방법은 이산화탄소 조건의 무산소 분위기에서, 리튬-니켈망간코발트 산화물(LiNiMnCoO_2)을 열분해시켜 열분해 생성물을 얻는 단계; 상기 열분해 생성물을 환원 조건에서 열처리하여 열처리물을 얻는 단계; 상기 열처리물을 수세하여 고체상 물질과 액상을 분리하는 단계; 및 액상으로 얻어진 용액에 이산화탄소를 제공하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 수득하는 단계를 포함한다.
- [0023] 열분해 공정에서의 이산화탄소 조건의 무산소 분위기란, 환원 분위기로서 실질적으로 산소가 존재하지 않는 불활성 분위기를 의미하며, 불활성 분위기를 위해서 리튬-니켈망간코발트 산화물의 열분해를 위한 챔버에 포함된 산소는 외부로 완전히 배출되고 질소 가스(N_2) 및/또는 아르곤 가스(Ar)와 같은 불활성 기체만와 이산화탄소만이 챔버 내에 존재하는 상태를 말한다.

- [0024] 일 실시예에서, 리튬-니켈망간코발트 산화물의 열분해 공정은, 구체적으로 무산소 조건의 불활성 분위기에서 리튬-니켈망간코발트 산화물이 배치된 상태에서 챔버의 온도를 고온으로 승온시키고, 특정 온도에 도달한 후에 이산화탄소(CO_2)를 고온으로 승온 되어 있는 챔버에 직접적으로 주입함으로써 이산화탄소 조건의 무산소 분위기를 조성할 수 있다. 이때의 챔버의 온도는 600°C 내지 800°C 의 온도로 승온되고, 이 온도 범위에서 열분해 공정이 수행되는 것이 바람직하다.
- [0025] 이때, 챔버에 이산화탄소를 주입하고 이산화탄소가 주입된 상태에서 챔버의 온도를 승온시켜 리튬-니켈망간코발트 산화물의 열분해 공정을 수행하는 경우에는, 탄산리튬 형태의 상이 생성되지 않고 복합 산화물 상들이 주요 생성물로 형성된다. 즉, 상기와 같은 이산화탄소를 주입한 상태에서 온도를 승온시켜 열분해 공정을 수행하는 경우에는 탄산리튬이 생성되지 않게 된다.
- [0026] 또한, 챔버의 온도를 고온으로 승온시키는 과정에서도 무산소의 불활성 조건은 유지되는 것이 바람직하다. 승온시키는 과정이 산소가 포함되는 대기 분위기의 산화 조건인 경우에는, 열분해의 대상이 되는 리튬-니켈망간코발트 산화물이 산소와 반응하거나, 열분해된 생성물이 다시 산소와 반응하는 문제가 있다. 따라서, 챔버의 온도를 고온으로 승온 시키는 과정에서도 무산소 조건은 유지가 되어야 하고, 이 상태에서 이산화탄소를 주입하여 이산화탄소 조건의 무산소 분위기에서 리튬-니켈망간코발트 산화물의 열분해 공정을 수행하여 탄산리튬을 수득할 수 있다.
- [0027] 리튬-니켈망간코발트 산화물의 열분해 공정이 이산화탄소 조건의 무산소 분위기에서 수행되기 때문에, 열분해 생성물이 탄산리튬(Li_2CO_3)을 포함하게 된다. 대기 분위기나 산소 분위기에서 열분해 공정이 수행되는 경우 탄산리튬이 생성되지 않고 복합 산화물 상들이 주요 생성물로 형성되는 문제가 있으나, 본 발명에서와 같이 열분해 공정이 이산화탄소 조건의 무산소 분위기에서 수행됨으로써 탄산리튬이 생성되고, 이의 수득률 또한 최대화될 수 있다.
- [0028] 열분해 공정이 산소가 포함된 산화 분위기 또는 대기 분위기에서 수행되는 경우, 열분해의 대상이 되는 리튬-니켈망간코발트 산화물이 산소와 반응하거나, 열분해된 생성물이 다시 산소와 반응하여, 탄산리튬을 얻을 수 없고 복합 산화물 상들이 나타나게 된다. 이에 따라 탄산리튬의 수득률이 매우 낮아지는 문제가 있다. 따라서, 열분해 공정에서의 탄산리튬의 수득률을 최대화하기 위해서는 이산화탄소 조건의 무산소 분위기에서 수행되어야 한다.
- [0029] 리튬-니켈망간코발트 산화물의 열분해가 600°C 미만의 온도에서 수행되는 경우, 리튬-니켈망간코발트 산화물의 열분해가 제대로 일어나지 않아 탄산리튬을 얻을 수 없고, $1,000^\circ\text{C}$ 를 초과하는 경우 지나치게 많은 종류의 부산물들이 생성됨에 따라서 추후 공정에서 탄산리튬을 니켈, 망간, 코발트 및/또는 이들의 산화물과 서로 완전히 분리하기 어려운 문제가 있다. 따라서 열분해 공정은 적어도 600°C 이상에서 수행되는 것이 바람직하고, 600°C 내지 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0030] 열분해 생성물에 포함된 탄산리튬 외의 성분의 예로서는, 니켈, 산화망간(MnO , MnO_2 , Mn_3O_4 등), 코발트, 망간, 이들의 합금 형태 등을 들 수 있다. 상기 열분해 생성물로서 니켈, 코발트 등의 형태로 금속을 얻을 수 있고, 산화망간은 이후의 열처리 공정을 통해서 용이하게 망간 형태로 수득할 수 있게 되므로, 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 간단한 공정을 통해서 금속 분말을 최대 수득할 수 있는 장점이 있다.
- [0031] 열분해 공정에 의해서 생성된 열분해 생성물을 환원 조건에서 열처리한다.
- [0032] 열분해 공정의 열처리 공정을 통해서 열처리물을 얻을 수 있는데, 열처리물은 산화리튬(Li_2O)을 포함한다. 즉, 열분해 생성물 중의 탄산리튬이 환원되어 산화리튬이 생성된다. 동시에 열처리물은 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나를 포함하는 금속을 포함한다. 이때 열처리물은 금속 합금을 더 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 열처리 공정은 메탄(CH_4) 및 일산화탄소(CO) 중 적어도 어느 하나에 의한 환원 조건 하에서 수행될 수 있다. 이때, 상기 열처리 공정의 온도는 $1,000$ 내지 $1,300^\circ\text{C}$ 일 수 있다.
- [0034] 이어서, 이와 같이 얻어진 열처리물을 수세(water washing)한다. 상기 금속 및/또는 금속 합금이 산화 등의 화학 반응이 일어나지 않도록 상온에서 1회 정도만 수세될 수 있도록 제어할 수 있다.
- [0035] 상기 수세 공정을 통해서, 열처리물 중에서 고체상 물질과 액상을 분리할 수 있다. 즉, 수세 공정을 통해서, 물에 대한 용해도가 상대적으로 높은 산화리튬은 물에 용해되어 수산화리튬 형태로 용액에 포함되고, 고체상 물질

로서는 금속 및/또는 금속 합금이 석출된다.

- [0036] 수세 공정에서의 물과 분말 형태인 열처리물의 부피비는 10:1 이상 2:8 미만으로 설정할 수 있다. 물과 열처리물이 혼합된 전체 부피를 100%로 할 때 물이 적어도 30% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 물과 열처리물의 부피비를 10:1 내지 5:5로, 물이 열처리물과 적어도 동일한 부피이거나 더 많이 이용될 수 있다.
- [0037] 상기 수세 공정을 통해 얻어진 액상의 용액에 이산화탄소를 제공하여 탄산리튬을 수득하고, 동시에 얻어진 고체상 물질을 건조시킴으로써 금속 파우더를 수득할 수 있다. 이산화탄소의 공급으로 인해, 수산화리튬과 이산화탄소가 반응하여 탄산리튬을 생성하므로 이를 농축시켜 탄산리튬 분말을 수득할 수 있다.
- [0038] 금속 파우더는 그 자체로 독립된 순수 금속 파우더일 수 있다. 즉, 본 발명에 의하면 열분해 및 열처리 공정을 통해서 용이하게 독립된 순수 금속 파우더를 얻을 수 있는 장점이 있다. 즉, 본 발명에서는 합금으로부터 유가 금속을 분리해내기 위한 추가 공정 없이도, 탄산리튬을 수득하는 공정과 동시에, 많은 양의 이미 분리된 금속 파우더를 얻을 수 있는 장점이 있다.
- [0039] 추가적으로, 얻어진 고체상 물질에는 2 이상의 금속을 포함하는 합금이 포함될 수 있고, 합금인 경우에는 이에 포함된 유가금속을 분리하는 공정을 통해서 각각 독립적으로 금속 파우더로 회수할 수 있고, 이에 의해 리튬-니켈망간코발트 산화물로부터 얻을 수 있는 유가 금속의 양도 최대화할 수 있다. 이 회수 공정은 알려져 있는 다양한 방법으로 수행될 수 있다.
- [0040] 도면으로 도시하지 않았으나, 도 1에서 설명한 방법을 통해서 탄산리튬과 니켈망간코발트 합금 파우더를 얻기 위한 재활용 장치로서, 리튬-니켈망간코발트 산화물을 열분해시키기 위한 열분해 챔버, 상기 열분해 챔버와 연결된 열처리 챔버, 상기 열처리 챔버와 수세 챔버를 포함하도록 재활용 장치가 구성될 수 있다. 이때, 열분해 챔버와 열처리 챔버는 단일 챔버에서 수행될 수 있도록 장치가 구성될 수도 있다.
- [0041] 상기에서 설명한 바에 따르면, 이산화탄소 조건의 무산소 분위기에서 열분해를 수행함으로써 부산물 없이 탄산리튬과 니켈망간코발트 산화물을 포함하는 열분해 생성물을 얻을 수 있고, 이러한 열분해 생성물을 이용하여 용이하게 탄산리튬과 금속 및/또는 합금을 각각 수득할 수 있으며 특히 탄산리튬의 수득률을 최대화시킬 수 있다. 또한, 유해한 물질을 전혀 사용하지 않으므로 친환경적이며, 폐기물 용액의 처리를 위한 비용을 원천적으로 절감할 수 있는 장점이 있다.
- [0042] 이하에서는, 실험에 및 XRD 분석을 통해서 실제로 도 1에서 설명한 각 단계 및 단계의 결과물들에 대해서 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0043] **실험 1: 열분해 공정 및 결과 확인**
- [0044] 챔버에 Li-NMC 원시료를 배치한 후에, 무산소 조건의 비활성화 상태(질소 및 아르곤 가스가 주입된 상태)의 챔버 온도를 600℃까지 상승시켰다. 챔버의 온도가 600℃까지 승온되면 무산소 조건에서 이산화탄소를 주입한 후, 온도를 700℃까지 상승시켜 열분해 공정을 수행하였다. 원시료와 열분해 처리한 후의 샘플 각각에 대해서 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 2에 나타낸다.
- [0045] 도 2는 Li-NMC 원시료와 이에 대해 열분해 공정을 수행한 샘플의 XRD 분석 결과 그래프들을 나타낸 도면으로서, 도 2의 (a)가 Li-NMC 원시료의 XRD 그래프이고, (b)가 열분해 공정을 수행한 후의 XRD 그래프이다.
- [0046] 도 2의 (a) 및 (b)를 참조하면, 본 발명에 따라 무산소 분위기의 이산화탄소 조건에서 열분해된 결과, 회절각(2θ) 30 내지 35° 부근에서 강도가 높은 회절 피크가 나타난 것을 알 수 있고, 이를 통해서 많은 양의 탄산리튬(Li₂CO₃)이 생성된 것을 확인할 수 있다.
- [0047] **비교 실험 1: 산화 분위기의 열분해 공정**
- [0048] 상기 실험 1과 비교하기 위해서 열분해 공정을 수행하기 위한 챔버의 온도 상승 시와 열분해 공정에서 산소를 주입한 산화 분위기로 하여 Li-NMC 원시료를 열분해하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.
- [0049] 도 2의 결과와 비교하여, 도 3에서는 산소를 포함하는 대기 조건에서는 탄산리튬(Li₂CO₃)으로 상분리가 일어나지 않고, 복합 산화물 상들인 (Li_{0.98}Ni_{0.02})(Li_{0.05}Ni_{0.75}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂와 Li₂MnO₃가 생성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0050] **비교 실험 2: 챔버의 승온 조건**
- [0051] 열분해 공정을 수행하기 위한 챔버에 대해서 불활성 분위기가 아닌 대기 분위기에서 온도를 상승시킨 후에 Li-

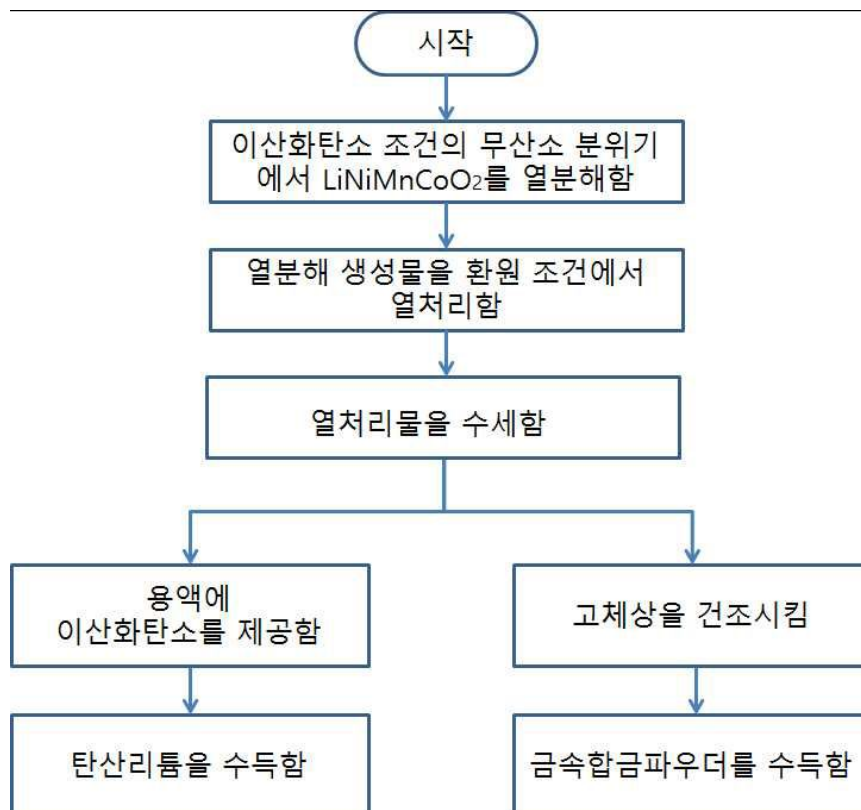
NMC 원시료에 대해서 무산소 조건의 환원 분위기에서 열분해를 수행하였다. 그 결과를 도 8에 나타낸다.

[0052] 도 3을 참조하면, 열분해 공정을 수행하기 위한 챔버가 대기 분위기에서 온도가 상승되는 경우에는 열분해가 무산소 조건의 환원 분위기에서 수행되더라도 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 상분리가 일어나지 않고, 복합 산화물 상들인 $(\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.02})(\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 와 Li_2MnO_3 가 생성되는 것을 확인할 수 있다.

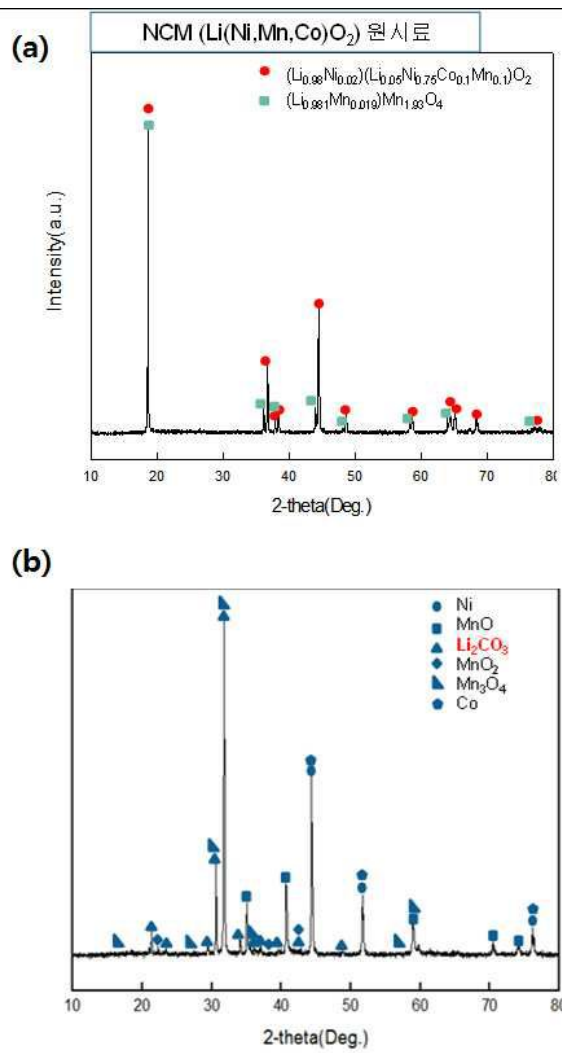
[0053] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

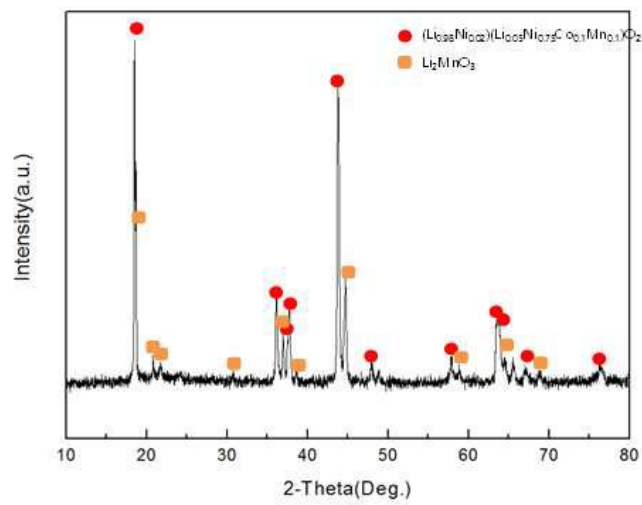
도면1



도면2



도면3



도면4

